Die Einwirkung des Kaliumpermanganats

auf die

Amidosulfobenzolsäuren

sowie auf einige ihrer

Bromsubstitutionsprodukte.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der Landes-Universität zu Rostock

vorgelegt von

Gustav Ziegeler

aus Frankfurt a. M.

Stralsund.

Druck der Königlichen Regierungs-Buchdruckerei.

1884

Referent: Professor Dr. Jacobsen.

Seinem

Hochverehrten Freunde

Herrn

Dr. med. Gabriel Schrader.

Die Amidosulfobenzolsäuren wie auch die Bromsubstitutionsprodukte derselben liefern bei Behandlung ihrer neutralen Lösung mit Kaliumpermanganat die Azobenzoldisulfonsäuren. Die erste Untersuchung, welche diese Reaktion zum Thema hatte, wurde von Laar (J. f. pr. Chemie [2] 20. 264) ausgeführt, betraf aber nur die p.-Amidosulfobenzolsäure. Später hat Rodatz (A. 215. 213) die m.-Amidosulfobenzolsäure und auch einige ihrer Bromsubstitutionsprodukte bearbeitet.

Würde in den Azobenzoldisulfonsäuren sämtlicher Kohlenstoff der Amidosäuren wiedergefunden werden, so müßte die Zersetzung nach folgender Gleichung erfolgen:

$$\underbrace{6\, C_6 H_4 . SO_3H . NH_2}_{173 . 6 \;=\; 1038 \;\to\; 100.} + \underbrace{4\, K\, Mn\, O_4}_{158 . 4 = 632} = \underbrace{3\, C_{12} H_8 (SO_3H)_2 N_2}_{342 . 3 \;=\; 1026 \;\to\; 98.8.} + 6\, H_2 O + 4\, Mn\, O_2 + 2\, K_2 O.$$

Aus 100 gr der Amidosäure müßten also 98,8 gr oder annähernd dieselbe Menge an Azosäure entstehen, aber Rodatz erhielt höchstens 33 pCt. der berechneten Menge. Es verlaufen also, neben der durch die Gleichung gegebenen, noch andere Reaktionen und schon Laar konnte das Auftreten von Schwefelsäure, Kohlensäure, Ammoniak und Oxalsäure nachweisen.

Weitere Angaben über die Darstellung der Azobenzoldisulfonsäuren aus den Amidosäuren finden sich nicht, ebensowenig wie eine

präzise Angabe der sich bildenden sekundären Zersetzungsprodukte. Nun erhält man aber, wenn man nach der von Laar gegebenen Vorschrift arbeitet und das azobenzoldisulfonsaure sowie das schwefelsaure Kalium durch Krystallisation größtenteils entfernt hat, eine immer noch gelb gefärbte Mutterlauge, welche noch eine organische, schon durch ihre leichte Löslichkeit von der bekannten Azosäure wesentlich verschiedene Substanz enthält. Ich stellte mir daher die Aufgabe, zu entscheiden, ob gesetzliche Beziehungen zwischen den Quantitäten dieser Zersetzungsprodukte, die auch von mir als die wesentlichsten erkannt wurden, beständen, wenn die Amidosäuren mit verschiedenen Mengen des Permanganats behandelt würden, außerdem auch jener noch in der Mutterlauge befindlichen Substanz nachzuforschen. Meine Arbeit zerfiel demnach in zwei Hauptabteilungen:

1) Quantitative Bestimmung der sich beim Behandeln der Amidosulfobenzolsäuren mit verschiedenen Mengen Kaliumpermanganats bildenden sekundären Zersetzungsprodukte, und Versuch der Ableitung einer eventuell stattfindenden Gesetzmäßigkeit.

2) Aufarbeitung der Mutterlaugen.

Der Untersuchung wurden unterworfen 1) die p.-Amidosulfobenzolsäure (Sulfanilsäure) und diese am ausführlichsten; 2) die m.-Amidosulfobenzolsäure, aber nicht in demselben Umfange; 3) die o.-Amidosulfobenzolsäure, mit welcher jedoch wegen der geringen zu Gebote stehenden Menge nur wenige Versuche angestellt werden konnten, dennoch waren dieselben ausreichend, um, was ich schon hier hervorheben will, feststellen zu können, daß auch diese Säure in den korrespondierenden Versuchen fast absolut gleiche Zahlen für dieselben Zersetzungsprodukte gab, sich also alle drei quantitativ analog verhielten.

Bei der Ausführung der Versuche wurde die gewogene Menge der Amidosäure mit Wasser übergossen, genau mit Kalilauge neutralisiert und die Lösung auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Dieses wurde dann mit der Lösung der berechneten Quantität des übermangansauren Kalis, die ebenfalls auf ein bestimmtes Volumen verdünnt wurde, vermischt und in der Kälte stehen gelassen, bis die Flüssigkeit klar geworden war und das Mangansuperoxydhydrat sich

zu Boden gesetzt hatte. Bei mehreren Versuchen wurde der Zutritt der Luft abgehalten, um die Aufnahme von Kohlensäure aus dieser auszuschließen. — Ein Teil der Versuche wurde auch bei 50 und 100 Grad ausgeführt, dabei zeigte sich keine Zunahme der abgeschiedenen Schwefelsäure, aber es trat Kohlensäure-Entwicklung ein. In Bezug auf die Konzentration der Lösungen kann man sich innerhalb weiter Grenzen bewegen, ohne einen Einfluß auf die Menge der sich abspaltenden Schwefelsäure zu üben, nur sehr konzentrierte heiße Lösungen zersetzen sich unter starkem Aufschäumen und fast vollständiger Verbrennung der organischen Substanz.

Quantitative Bestimmung der sekundären Zersetzungsprodukte.

Bestimmung der Schwefelsäure.

Zu 10,38 gr Sulfanilsäure (entsprechend 6 Molekülen), die mit Kalilauge neutralisiert und auf 500 ccm Lösung gebracht war, wurden 6,32 gr Kaliumpermanganat (entsprechend 4 Molekülen) ebenfalls zu 500 ccm gelöst, hinzu gesetzt. Nach Klärung der Flüssigkeit wurde filtriert, das Auswaschwasser des Niederschlages aber nicht mit dem Filtrat vereinigt. Von dem Filtrat wurden 100 ccm, entsprechend 1,038 gr Sulfanilsäure, nach dem Ansäuren mit Salzsäure mit Chlorbarium gefällt, und das gefällte schwefelsaure Barium wie bekannt bestimmt.

Ganz in derselben Weise wurden nun Versuche mit konzentrierteren Lösungen des Permanganats angestellt, d. h. solchen, die in 500 ccm 8, 12, 16, 20, 24, 28 Moleküle des Salzes enthielten. Da bei diesem letzten Versuch die Farbe des Kaliumpermanganats nicht mehr verschwand, so war die Einwirkung desselben auf die Sulfanilsäure hiermit beendet, ein weiterer Zusatz — 32 Moleküle — also nicht mehr nötig.

Die Resultate, die nicht aus einer, sondern aus mehreren Reihen von Versuchen erhalten wurden, sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Diese enthält, wie auch die späteren Tabellen, die Durchschnittszahlen der Analysen, von denen ich hier einige anführe.

1,038 Sulfanilsäure lieferten:

Versuch 1. 0,158 Bariumsulfat.
0,155 „
0,154 „
0,160 „
0,627 : 4 = 0,157.

Versuch 2. 0,313 Bariumsulfat.
0,311 „
0,317 „
0,941 : 3 = 0,314.

Versuch 3. 0,472 Bariumsulfat.
0,470 „
0,469 „
1,411 : 3 = 0,470.

Versuch 4. 0,633 Bariumsulfat.
0,629 „
1,262 : 2 = 0,631.

Versuch 5. 0,790 Bariumsulfat.
0,788 „
0,791 „
1,579 : 3 = 0,790.

Versuch 6. 0,950 Bariumsulfat.
0,953 „
0,951 „
2,853 : 3 = 0,951.

Versuch 7. 1,045 Bariumsulfat.
1,052 „
1,053 „
1,050 „
4,200 : 4 = 1,050.

Ferner bemerke ich zur Tabelle, daß die 4. Kolumne derselben die aus 100 Teilen Sulfanilsäure als Schwefelsäure abgespaltene Menge Schwefel angiebt, während die 5. dieselbe Menge, in Prozenten berechnet, auf die 18,5 pCt. der Sulfanilsäure angiebt. Die 6. Kolumne enthält die Quantität des Kaliums, welche die im gefundenen Bariumsulfat enthaltene Menge Schwefelsäure neutralisieren würde.

Nr.	Angewendet: $K\,Mn\,O_4$ in Mol.	Angewendet: $K\,Mn\,O_4$ in Grammen	Gefunden: $Ba\,S\,O_4$ (im Mittel)	Berechnet: S aus 100 Säure	Berechnet: S entsprechend Prozente	Berechnet: K werden neutralisiert
1.	4	0,632	0,157	2,08	11,3	0,0525
2.	8	1,264	0,314	4,16	22,5	0,1050
3.	12	1,896	0,470	6,22	33,6	0,1567
4.	16	2,528	0,631	8,32	44,9	0,2095
5.	20	3,160	0,790	10,45	56,4	0,2625
6.	24	3,792	0,951	12,50	67,5	0,3150
7.	28	4,424	1,050	13,90	75,1	0,3675

Es ist bemerkenswert, daß jedesmal die 2, 3, 4 u. s. w. -fache Menge Kaliumpermanganat auch die 2, 3, 4 u. s. w. -fache Menge Schwefelsäure bildet, auf Zusatz von mehr als 28 Molekülen auf 6 Moleküle Sulfanilsäure diese Menge aber, nachdem drei Viertel des gesamten Schwefels ausgetreten ist, nicht mehr zunimmt.

Bestimmung der Kohlensäure.

Diese war mit großen Schwierigkeiten verbunden und lieferte schließlich auch keine fehlerfreien Resultate.

Freies Kalihydrat war in der über dem Mangansuperoxyd stehenden Flüssigkeit nicht vorhanden: Nach Ausfällen der Schwefelsäure und Kohlensäure mit Chlorbarium reagierte die abfiltrierte Flüssigkeit nicht alkalisch. Im Verlauf der Untersuchungen wurde erkannt, daß das Kali als saures kohlensaures Salz zugegen sein mußte.

Durch Titrieren mittels einer Säure das an Kohlensäure gebundene Alkali, und daraus diese zu bestimmen, in derselben Weise, wie bei Bestimmung der Soda, gab ganz ungenaue Resultate, weil in der gelb gefärbten Flüssigkeit der das Ende der Reaktion anzeigende Farbenwechsel nicht erkannt werden konnte.

In 100 ccm der Flüssigkeit, entsprechend 1,038 gr Sulfanilsäure (vergleiche oben bei der Schwefelsäurebestimmung) wurde, ohne vorher anzusäuren, mit Chlorbarium Schwefelsäure und Kohlensäure gemeinschaftlich gefällt und in einer Reihe von Versuchen der gesammelte, ausgewaschene und getrocknete Niederschlag durch Glühen mit Schwefelsäure vollständig in Bariumsulfat verwandelt, aus dessen Gewicht dann, weil die Menge der ursprünglich darin vorhandenen Schwefelsäure aus den vorhergehenden Bestimmungen schon bekannt war, die gefällte Kohlensäure leicht berechnet werden konnte. Es scheidet sich hier aber gleichzeitig eine Menge organischen Bariumsalzes ab, welches ein stundenlanges Auswaschen des Niederschlages erforderlich machte. Hiedurch wurde die Ausführung der Analysen sehr in die Länge gezogen, wodurch die Genauigkeit der erzielten Resultate nur nachteilig beeinflußt werden mußte.

In einer anderen Reihe von Versuchen wurde der auf dem Filter gesammelte Niederschlag, ohne ausgewaschen zu werden, in den Baur'schen Kohlensäure-Bestimmungs-Apparat gebracht und die Kohlensäure, wie J. f. pr. Chemie 29. 489 angegeben, volumetrisch in ihm bestimmt.

Der Apparat besteht im wesentlichen aus dem Entwickler und dem Gasmesser. Der erstere mit seinem eigentümlichen Kugelrohr nimmt die zur Untersuchung vorliegende Substanz und im Kugelrohr die zur Zersetzung dieser dienende Säure auf. Das freigewordene Gas geht durch einen Kautschukschlauch nach dem Gasmesser d. h. in die unten offene kalibrierte Meßröhre, welche in einem Glasmantel eingefügt ist. Beide, die Meßröhre wie der umgebende Mantel, sind mit einer Sperrflüssigkeit gefüllt, welche in dem Apparat beliebig zirkulieren und mittels eines Hahnes in dem Maße, wie sich Gas entwickelt, unten abgelassen werden kann.

Die nach beiden Methoden ausgeführten Bestimmungen gaben ziemlich gut übereinstimmende Resultate, die ich hier ohne weitere Details anführe, da sie doch noch mit einem Fehler behaftet sind.

Von der angewendeten Sulfanilsäure wurde Kohlenstoff in Form von Kohlensäure abgeschieden:

Nr.	Auf 6 Mol. Sulfanilsäure angewendetes $KMnO_4$		Prozente Kohlenstoff berechnet aus der Kohlensäure.	
	Mol.	Gramm	Gewichts-analytisch:	Maß-analytisch:
1.	4	0,632	1,13	1,18
2.	8	1,264	2,30	2,32
3.	12	1,896	3,45	3,41
4.	16	2,528	4,31	4,49
5.	20	3,160	6,00	5,68
6.	24	3,792	6,70	6,84
7.	28	4,424	8,15	7,90

Die im Verhältnis zum Schwefel, der als Schwefelsäure ausgetreten war, sehr geringe Quantität zu Kohlensäure oxydierten Kohlenstoffs legte die Vermutung einer Anhäufung der Kohlensäure im Mangansuperoxydniederschlag nahe, die sich auch bestätigte. Diese Eigenschaft des Superoxydes ist übrigens bekannt, denn in Fehlings neuem Handwörterbuch IV. 254 findet sich die Angabe, daß der Niederschlag aus Lösungen von Kali-, Kalk- und Barythydrat sowie aus ihren Karbonaten beträgliche Mengen von denselben aufnimmt.

Es wurde jetzt die Kohlensäure in der Flüssigkeit mitsamt dem Niederschlag bestimmt. Von der Sulfanilsäure kam jedesmal nur 1/5 der früheren Menge — statt 1,038 nur 0,2077 — zur Anwendung, welche dann auch nur mit 1/5 der früher genommenen Quantität des Permanganats vermischt wurde. In einer Reihe von Versuchen wurden die zusammengegossenen Lösungen mit dem Braunsteinniederschlag in kleinen Porzellanschalen zur Trockene gebracht und in dem Gesamtrückstand im Baur'schen Apparat die Kohlensäure nach Zusatz verdünnter Salpetersäure bestimmt.

Bei Ausführung aller dieser Versuche war mir das Vorkommen der Kohlensäure in Form von saurem kohlensaurem Salz in der Flüssigkeit noch unbekannt, ich hätte sie sonst unterlassen, weil als solches einerseits ihre vollständige Fällung mit Chlorbarium unmöglich ist, anderseits auch beim Eindampfen ein Verlust eintreten mußte, sowohl an Kohlensäure wie an Ammoncarbonat, ferner mußte, da auch Oxalsäure qualitativ nachgewiesen war, diese aber bei Gegenwart von Mangansuperoxyd durch Salpetersäure ebenfalls zu Kohlensäure verbrannt wird, auch die hieraus entwickelte Menge mit gemessen sein.

Da also nach diesen Erfahrungen weder eine gewichts- noch maßanalytische Bestimmung der Kohlensäure möglich ist, wurde der Versuch gemacht, den als Kohlensäure und als Oxalsäure abgespaltenen Kohlenstoff gemeinschaftlich zu bestimmen.

Zur Ausführung wurden wieder je 0,2077 neutralisierte Sulfanilsäure, die zu 10 ccm gelöst waren, in dem Entwicklungskolben mit den berechneten Mengen Kaliumpermanganats zersetzt; es waren 0,126 zu 2,5 ccm, 0,253 zu 5 ccm u. s. w. gelöst (3,54 : 70 ccm,

je 2,5 ccm enthielten also 0,1265 K Mn O_4). Dann wurde das mit Salpetersäure gefüllte Rohr hinzu gethan und der Apparat geschlossen.

In der folgenden Tabelle sind sowohl die oben durch Zersetzung der zur Trockene eingedampften Substanz, wie die durch direkte Zersetzung der zusammengegossenen Lösungen mit Salpetersäure erhaltenen Resultate zusammengestellt. Die für die Menge Kohlensäure angeführten Zahlen schließen schon die Reduktion auf 0° und 760 mm ein, auch sind alle Zahlen mit 5 multipliziert, um den Vergleich mit den früheren Tabellen zu erleichtern.

Nr.	Berechnet auf 1,038 gr Sulfanilsäure.						
	Angewendetes K Mn O_4.		ccm C O_2 aus zur Trockne gebrachter Substanz.	C aus 100 Sulfanilsäure.	ccm C O_2 bei direkter Zersetzung der Lösungen.	C aus 100 Sulfanilsäure.	Prozente C von 41,6.
	Mol.	Gramm					
1.	4	0,632	64,0	3,3	91	4,3	10,3
2.	8	1,264	127,5	6,6	177	8,4	20,2
3.	12	1,896	189,5	9,8	267	12,6	30,3
4.	16	2,528	255,5	13,2	356	16,8	40,3
5.	20	3,160	321,5	16,7	445	21,0	50,4
6.	24	3,792	382,5	19,8	523	24,7	59,3
7.	28	4,424	446,5	23,1	602	28,5	68,5

Die beiden Reihen der Tabelle, welche die Menge des gefundenen Kohlenstoffs angeben, beziehen sich auf den Gehalt desselben in der Sulfanilsäure. Diese enthält 41,6 pCt. Kohlenstoff. Wenn nun z. B. in Nr. 7 angegeben sind: 23,1 und 28,5 Kohlenstoff, so heißt dieses, statt der 41,6 pCt. sind in Form von Kohlensäure und Oxalsäure ausgetreten 23,1 und 28,5, welche letztere Zahl, wie aus der siebenten und letzten Reihe ersichtlich, 68,5 pCt. der Gesamtmenge entspricht.

Wenngleich nun diese letzten Versuche eine beträglich größere Menge an Kohlenstoff, als bisher nachgewiesen, ergeben haben, so

reichen dieselben, sollen sie mit der als Schwefelsäure abgespaltenen Menge Schwefel proportional sein, noch immer nicht ganz hin, wie aus folgender Tabelle ersichtlich:

Nr.	Sind in der Sulfanilsäure auf 18,5 Schwefel 41,6 Kohlenstoff enthalten, so entsprechen abgespaltene			
	S	C	Gefunden.	Differenz.
1.	2,08	4,68	4,3	0,34
2.	4,16	9,36	8,4	0,96
3.	6,22	14,01	12,6	1,41
4.	8,32	18,67	16,8	1,87
5.	10,45	23,40	21,0	2,40
6.	12,50	28,08	24,7	3,38
7.	13,90	32,76	28,5	4,26

Berücksichtigt man nun aber, daß die gefundenen Zahlen aus dem Grunde zu niedrig sein müssen, weil in dem Entwicklungskolben die ausgetretene Kohlensäure mit der Flüssigkeit, aus der sie entwickelt, und die für Versuch 7 = 27,5 ccm beträgt (10 ccm Sulfanilsäure- und 17,5 ccm Permanganatlösung, welche Menge, um den Zahlen der Tabelle gleichwertig zu sein, noch mit 5 zu multiplizieren ist) in Berührung bleibt, ein Teil also von dieser absorbiert wird, so ist man wohl zu dem Schlusse berechtigt, daß auch von dem Kohlenstoff der Sulfanilsäure 75 pCt. zu sekundären Zersetzungsprodukten verbrannt werden. Eine weitere Bestätigung findet diese Annahme noch dadurch, daß auch der Stickstoff zu drei Viertel in Form von Ammoniak austritt. (Siehe weiter unten.) Nach den für Oxalsäure direkt gefundenen Zahlen kann man von 31,2 Kohlenstoff (gleich drei Viertel der vorhandenen 41,6) etwa 5 Teile für diese und den Rest für Kohlensäure in Anrechnung bringen.

Bestimmung der Oxalsäure.

Um den durch Oxydation der Oxalsäure herbeigeführten Fehler eliminieren zu können, hätte eine systematisch durchgeführte Bestimmung derselben vorgenommen werden müssen. Oxalsäure ist aber in den mit weniger Permanganat erhaltenen Zersetzungsprodukten nur in so geringer Menge vorhanden, daß in Anbetracht der verdünnten Lösungen, in welchen die Fällungen, der Schwefelsäure wegen, vorgenommen werden mußten, eine quantitative Bestimmung nicht wohl möglich war, ferner stellte sich heraus, daß die Abspaltung derselben schon bei etwa der Hälfte des bisher zur vollständigen Zersetzung angewendeten Kaliumpermanganats, also bei etwa 14 Molekülen, beendet war, jedenfalls konnte auf Zusatz von 20 und 28 Mol. nicht mehr Oxalsäure nachgewiesen werden, als bei 16. Und da schließlich bei den Kohlensäure-Bestimmungen der Apsorptionskoeffizient der mit Salpetersäure übersättigten Salzlösung für die Kohlensäure unbekannt war — setzten wir denselben dem des Wassers gleich, (ein Volumen Wasser absorbiert bei 15° ein Volumen Kohlensäure) so würden wir Versuch 7 Seite 8 einen Verlust an Kohlensäure gehabt haben = 27,5 × 5 = 137,5 ccm, diese aber entsprechen 6,5 Kohlenstoff, die den gefundenen 28,5 zugezählt 35 Teile Kohlenstoff ergeben würden, welche Zahl jedenfalls zu hoch ist — die Apsorption aber nicht zu umgehen ist, direkte gewichtsanalytische Bestimmungen aber wie oben nachgewiesen auch nicht ausführbar waren, so mußte ich mich mit den aus nachstehenden Analysen erhaltenen Resultaten begnügen und nach Abzug des hier gefundenen Kohlenstoffs den Rest für Kohlensäure in Anspruch nehmen.

Zur Ausführung der Bestimmungen wurden in den den Mischungen 3, 4, 5 und 7 der bisherigen Tabellen entsprechenden Zersetzungsprodukten die von dem Mangansuperoxydniederschlag getrennte Flüssigkeit mit Essigsäure angesäuert und nach starker Verdünnung mit essigsaurem Kalk gefällt, das erhaltene Calciumoxalat nach dem Trocknen geglüht und als kohlensaures Salz gewogen. Mit 4 und 8 Molekülen Permanganat waren die erhaltenen Niederschläge des Calciumoxalats so unbedeutend, daß sie quantitativ nicht

bestimmt werden konnten, Versuch 6 habe ich ausgelassen, weil Versuch 5 mit Versuch 4 gleiche Resultate gab, auch wiederhole ich hier das Seite 3 unten Gesagte, daß die Tabelle die Durchschnittszahlen mehrerer Bestimmungen enthält.

Nr.	1,038 Sulfanilsäure gaben mit:				
	$KMnO_4$		$CaCO_3$	$(COOH)_2$	Daraus CO_2 durch Oxydat.
	Mol.	Gramm.			
3.	12	1,896	0,123	0,1107	55 ccm
4.	16	2,528	0,224	0,2016	100 ccm
5.	20	3,992			
7.	28	4,428			

Bringt man diese Kohlensäure von der in der vorigen Tabelle gefundenen in Abzug, so bleibt die bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstandene als Rest:

Nr.	$KMnO_4$ Mol.	Rest an ccm aus trockener Substanz:	C.	Rest an ccm aus direkter Zersetzung:	C.
3.	12	134,5	6,34	212	10,00
4.	16	155,5	7,33	256	12,10
5.	20	221,5	10,45	345	16,31
7.	28	346,5	16,36	502	23,74

Berechnet man endlich, wie viel Kohlenstoff der Sulfanilsäure zu Oxalsäure oxydiert wurde, so findet man hierfür:

Nr. 3 = 2,60 Kohlenstoff,

Nr. 4—7 = 4,73 Kohlenstoff, welches also den oben gemachten Schluß berechtigt, wo 5 Teile für Oxalsäure in Anrechnung gebracht wurden.

Bestimmung des Ammoniaks.

Es wurde nur der der Nummer 7 entsprechende Versuch ausgeführt und zu dem Ende 0,519 Sulfanilsäure neutralisiert, die

Lösung mit 2,212 gelösten Kaliumpermanganats vermischt und nach beendeter Einwirkung das Ganze mit Kalilauge stark alkalisch gemacht, gekocht und das entweichende Ammoniak in ein bestimmtes Volumen titrierter Schwefelsäure geleitet. 20 ccm Zehntel-Normal-Schwefelsäure gebrauchten nachher zur Neutralisation 17,4 ccm Halbzehntel- oder 8,7 ccm Zehntel-Normal-Natronlauge, zur Bindung von Ammoniak waren also verbraucht 11,3 ccm H_2SO_4.

$$1{,}0 \text{ ccm } H_2SO_4 = 0{,}0034\ NH_3$$
$$\text{also } 0{,}519 \text{ Säure} = 0{,}0374\ NH_3$$
$$\text{oder } 100 \text{ Säure} = 7{,}2\%\ NH_3 \text{ oder } 5{,}98\%\ N,$$

diese aber entsprechen, da die Sulfanilsäure 8,1 pCt. Stickstoff enthält, 73,8 Prozent. Ferner sind diese 7,2 gr Ammoniak 13,5 Kalium gleichwertig, welches ich der späteren Berechnung wegen hier anführe.

Schließlich sei noch erwähnt, daß auch auf Ameisensäure und Essigsäure unter den Zersetzungsprodukten Rücksicht genommen wurde. Das konzentrierte Filtrat vom Manganniederschlag wurde in einer Retorte mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen, die genannten Säuren aber konnten im Destillat nicht nachgewiesen werden, weder reagierte dasselbe sauer noch trat mit Eisenchlorid eine rote Färbung ein.

Faßt man nun die Ergebnisse der Analysen zusammen, so zeigen die Versuche Nr. 7, daß von dem Schwefel, Kohlenstoff und Stickstoff der Sulfanilsäure, nachdem man davon die als Schwefelsäure, Kohlensäure (incl. Oxalsäure) und Ammoniak gefundenen Mengen abgezogen hat, übrig bleiben:

	Sulfanilsäure.	Abgespalten.	Rest:
S.	18,5	13,9	4,6
C.	41,6	28,5	13,1
N.	8,1	5,98	2,12

Das einzige, bei Oxydation der Sulfanilsäure mit Kaliumpermanganat noch in größerer Menge auftretende Produkt ist die Azobenzoldisulfonsäure, außerdem konnten nur geringe Quantitäten Azoxybenzolmonosulfonsäure nachgewiesen werden. 22 Teile Azo-

benzoldisulfonsäure, welches Resultat als das günstigste überhaupt erhalten wurde, enthalten

S. = 4,11,
C. = 9,26,
N. = 1,80,

mithin reichen alle drei Bestandteile zur Bildung dieser Mengen Azobenzoldisulfonsäure vollständig hin. Hätten 75 pCt. oder 31,2 Teile Kohlenstoff als abgespalten nachgewiesen werden können, so würden statt 13,1 nur 10,4 zur Verfügung stehen, aber auch diese Menge wäre noch hinreichend zur Bildung der Azosäure. Gleichzeitig zeigen die Zahlen aber auch, daß andere als die aufgeführten Verbindungen nur in sehr geringer Menge auftreten können.

Lassen wir nun Kaliumpermanganat auf Sulfanilsäure im Verhältnis von 4 Molekülen auf 6 Moleküle einwirken, so läßt sich in dem Produkt der Reaktion noch viel unveränderte Sulfanilsäure nachweisen, deren Quantität in dem Maße abnimmt, als das Permanganat vermehrt wird. Eine quantitative Bestimmung der Azodisulfonsäure ist nicht wohl ausführbar, es bedarf dieser Bestimmungen aber auch nicht, da uns die genauen Zahlen der Schwefel-, ebenso die progressiv fortschreitenden der Kohlenstoffbestimmungen den Schluß gestatten, daß gleiche Differenzen in der Menge des Kaliumpermanganats auch gleichen Differenzen in der Bildung der Azobenzoldisulfonsäure entsprechen, daß das Kaliumpermanganat immer nur ein Viertel der Sulfanilsäure, auf welche es überhaupt wirkt, zu Azoverbindungen, drei Viertel aber zu sekundären Zersetzungsprodukten oxydiert. Eine weitere Stütze erhält diese Thatsache durch nachstehende Berechnung:

Wir wissen, daß

1) 100 Teile Sulfanilsäure zur Neutralisation 22,5 Teile Kalium gebrauchen,
2) die Sulfanilsäure durch 28 Moleküle Kaliumpermanganat vollständig oxydiert wird, daß also 100 Teile derselben 442,4 Teile verlangen, welche 109,2 Teile Kalium enthalten,

rechnen wir hierzu nun die den gefundenen 7,2 Ammoniak entsprechenden 13,5 Kalium, so haben wir zusammen 145,2 Teile Kalium zur Verfügung.

Nun gebrauchen aber 13,9 Schwefel hiervon 34 zur Bildung von Kaliumsulfat, berechnete 31,2 Kohlenstoff (gleich 75 pCt. der vorhandenen 41,6) aber 101,3 zur Bildung von Kaliumbicarbonat und da statt 98,8 Azobenzoldisulfonsäure höchstens 25 pCt. oder 24,7 gr entstehen können, diese aber zur Neutralisation 5,6 Kalium gebrauchen, so sind zusammen 140,9 Kalium verbraucht, mithin bleibt ein Ueberschuß von 4,3 Teilen, der sich aber auch herausstellen muß, denn es treten ja nicht die vollen 28 Moleküle Kaliumpermanganats in Wirkung, sondern eine Kleinigkeit weniger.

Was nun die beiden anderen, die m.- und o.-Amidosulfobenzolsäure, betrifft, so wurden mit ihnen dieselben quantitativen Analysen ausgeführt, wenn auch nicht in demselben Umfange wie bei der Parasäure. Es wurden ausgeführt:

Mit der Metasäure die Schwefelbestimmungen von 1—7 der Tabelle Seite 4, die Kohlensäurebestimmungen gewichtsanalytisch wie Seite 6, maßanalytisch nur der letzte Versuch auf Seite 8, die Ammoniakbestimmung wie bei der Parasäure.

Mit der Orthosäure wurden ausgeführt die Schwefelbestimmungen 1, 3, 5, 7, ebenso die gewichtsanalytischen Kohlensäurebestimmungen, dem Volumen nach wurde dieselbe auch nur mit überschüssigem Permanganat nach Seite 8 ausgeführt, die Ammoniakbestimmung wie bei den beiden anderen Säuren. Aus der Uebereinstimmung aller korrespondierenden Analysen aber läßt sich mit vollem Recht der Schluß ziehen, daß sich alle drei Amidosäuren beim Behandeln mit Kaliumpermanganat quantitativ analog verhalten. In den Bestimmungen der Schwefelsäure zeigten sich keine Differenzen, bei den Bestimmungen der Kohlensäure lagen die Abweichungen innerhalb der gewöhnlichen Fehlergrenzen, die Ammoniakbestimmungen lieferten dieselben Zahlen, so daß alle für die Sulfanilsäure gegebenen Tabellen ohne weiteres auch für die beiden anderen Säuren in Anwendung kommen können, ich schließe daher hiermit den ersten Teil meiner Arbeit und wende mich zur Aufarbeitung der Mutterlaugen.

Wie schon erwähnt, war die einzige hier noch nachweisbare Verbindung eine Azoxybenzolmonosulfonsäure. Zu ihrer Darstellung mußten, da die Ausbeute nur etwa 2 pCt. der Amidosäure betrug, größere Mengen dieser, etwa 50 gr, in Arbeit genommen werden.

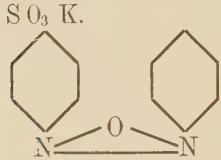
Ehe ich auf diese neuen Verbindungen, die ich bei allen drei Amidosäuren erhielt, näher eingehe, gebe ich noch einige allgemeine Bemerkungen über die Aufarbeitung der Mutterlaugen.

Was zunächst den äußerst fein verteilten Niederschlag des Mangansuperoxydhydrats betrifft, so trocknet derselbe auch nach wiederholtem Auswaschen zu einer steinharten Masse zusammen, eine Eigentümlichkeit, die das Mangansuperoxydhydrat sonst nicht zeigt, und ich möchte diese Erscheinung auf den Kaligehalt desselben zurückführen.

Richtige Analysen des Niederschlages sind schon aus dem Grunde schwer auszuführen, weil derselbe — wahrscheinlich nach der Formel $Mn\,O_2 . H_2\,O$ zusammengesetzt — nicht von konstantem Wassergehalt erhalten werden kann, denn einen Teil desselben verliert er schon in trockener Luft, alles aber auch bei 200° noch nicht. Die Schwierigkeit, ein reines Präparat zu erhalten, muß durch den Kaligehalt noch erhöht werden, wenn er nicht gar die einzige Verunreinigung ist. Diesbezügliche im hiesigen Laboratorium ausgeführte Analysen haben daher bis jetzt zu keinem befriedigenden Resultate geführt.

Die Mutterlaugen, nachdem das azobenzoldisulfonsaure Kali, dann größtenteils das schwefelsaure Kali auskrystallisiert ist, reagieren stark alkalisch und sind reich an Kaliumcarbonat. Versuche, dieses durch Behandeln der Mutterlaugen mit absolutem Weingeist im Rückstand zu behalten, waren erfolglos, ebenso wie die, dasselbe durch Bariumchlorid und -acetat zu fällen, es konnten auf diese Weise keine zur Analyse geeigneten Präparate erhalten werden; dies gelang erst, als die letzte Mutterlauge mit Schwefelsäure neutralisiert wurde, das Kalicarbonat also in in Weingeist unlösliches Sulfat übergeführt war, jetzt konnte die in Weingeist leicht lösliche organische Verbindung extrahiert werden.

p.-Azoxybenzol-(mono)sulfonsaures Kalium.



$C_{12}H_9.SO_3K.N_2.O.2H_2O.$

Der aus der mit Schwefelsäure neutralisierten letzten Mutterlauge der Sulfanilsäure durch Weingeist erhaltene gelbgefärbte Auszug hinterläßt diese Verbindung beim Abdestillieren des Lösungsmittels in gelben Flocken, die durch wiederholtes Lösen in Weingeist von noch anhaftendem Kaliumsulfat gereinigt wurden, aber nicht krystallisiert erhalten werden konnten. Während zu seiner Lösung 8—10 Teile Weingeist erforderlich waren, löste er sich schon in 2 Teilen Wasser, und diese Lösung, der freiwilligen Verdunstung überlassen, lieferte schöne, citronengelbe, dem oxalsauren Kalk ähnliche Tafeln, also anscheinend Quadratoctaeder. Auf dem Platinblech verkohlen sie unter starkem Aufblähen, ohne vorher zu schmelzen.

Analyse:

Nach obiger Formel berechnet:			Gefunden:
$2H_2O$	= 10,2 %	. . . . .	10,6 %.
S.	= 10,12%	. . . . .	10,13%.
N.	= 9,0 %	. . . . .	9,10%.
K.	= 12,34%	. . . . .	12,48%.

Beläge:

Schwefelbestimmungen:

0,216	Substanz gaben	0,159	$BaSO_4$	= 10,11% S.
0,185	„ „	0,135	„	= 10,02% „
0,188	„ „	0,140	„	= 10,27% „
			im Mittel	= 10,13% S.

Kaliumbestimmungen:

0,126	Substanz gaben	0,070	K_2SO_4	= 12,46% K.
0,288	„ „	0,158	„	= 10,02% „
0,280	„ „	0,157	„	= 12,58% „
			im Mittel	= 12,48% K.

Stickstoffbestimmmung:

0,188 Substanz gaben bei 20 ° und 763,5 mm
= 15 ccm Stickgas oder 9,10% N.

$$0{,}188 = 15 \times \frac{(763{,}5 - 17{,}39)}{760 \times (1 + 0{,}00367 \times 20)} = \frac{1119{,}165}{815{,}7} = 13{,}7 \text{ ccm}$$
$$\times\, 0{,}001256 = 0{,}0172 \text{ N} = 9{,}1\%.$$

Nach diesen Resultaten glaubte ich von einer Kohlenwasserstoff-Bestimmung absehen zu können und habe dieselbe daher nicht ausgeführt.

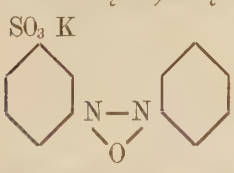
Die freie

p.-Azoxybenzolsulfonsäure

bleibt auf Zusatz von etwas Schwefelsäure zur weingeistigen Lösung des Kaliumsalzes gelöst, während sich schwefelsaures Kalium abscheidet, und wird beim Verdunsten des Filtrats, aber nicht krystallinisch, gewonnen. In Wasser ist sie sehr leicht löslich und scheidet sich beim Verdunsten desselben in roten, zu Rosetten vereinigten Schuppen ab. Sie schmilzt unter 100 °, bläht sich beim Erhitzen stark auf und verbrennt ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Ihre Lösung wird von Zinnchlorür entfärbt, wohl wegen Bildung einer Hydrazosäure.

Wenn nun auch der Gang zur Aufarbeitung der m.-Amidosulfobenzolsäure schon gegeben war, so war doch die Ausführung in mancher Beziehung umständlicher. Schon die Reindarstellung des m.-azobenzol-disulfonsauren Kalis ist mit Schwierigkeiten verbunden, da es in seiner Löslichkeit dem Kaliumsulfat sehr nahe steht und daher nur unvollständig rein erhalten werden kann. Die Darstellung des m.-azoxybenzolsulfonsauren Kalis geschah sonst auf dieselbe Weise, es ist aber wegen seiner bedeutenden Löslichkeit schwer zur Krystallisation zu bringen.

m.-Azoxybenzolsulfonsaures Kalium.



$C_{12}\,H_9.\,SO_3\,K.\,N_2.\,O.\,xH_2\,O.$

Es verhält sich gegen Weingeist wie die Paraverbindung, ist jedoch in Wasser viel leichter löslich. Es krystallisiert beim Ver-

dunsten der wässerigen Lösung über Schwefelsäure in langgestreckten zu vierstrahligen Sternen zusammengesetzten Tafeln.

Analyse:

Schwefel, 0,154 gaben 0,113 $BaSO_4$ = 10,13%.
berechnet wie oben = 10,12%.

Kalium, 0,211 gaben 0,116 K_2SO_4 = 12,33%.
berechnet wie oben = 12,34%.

Stickstoff, 0,160 gaben bei 18° und 759 mm = 12,8 ccm

$$= \frac{12,8 \times (759 - 15,35)}{760 \times (1 + 0,00367 \times 18)} = \frac{9518,72}{810,2} = 11,7 \text{ ccm} \times 0,001256 =$$

0,01469 in 0,160 Substanz oder 9,2% N.

Die freie

m.-Azoxybenzolsulfonsäure

durch Zersetzung der weingeistigen Lösung des Kaliumsalzes mit Schwefelsäure erhalten, ist äußerst hygroskopisch. Sie setzt sich beim Verdunsten der wässerigen Lösung über Schwefelsäure in rotbraunen Tafeln ab, die aber von der Mutterlauge nicht zu trennen sind, mit wenig Weingeist übergossen, geben sie ein amorphes Pulver, welches sich in mehr Weingeist löst. Sie schmilzt zwischen 60 und 70°. Ein Kügelchen der geschmolzenen Masse läßt nach dem Erkalten, unter dem Mikroskop mit einem Deckglase zerdrückt, sehr feine Nadeln erkennen.

Zur korrespondierenden o.-Verbindung bemerke ich, daß mir nur soviel Amidosäure zur Verfügung stand, um aus den erhaltenen Zersetzungsprodukten die Analogie mit den beiden anderen Säuren feststellen zu können, mich aber weiterer Versuche enthalten mußte.

Die ersten Krystallisationen des mit überschüssigem Kalium permanganat erhaltenen Zersetzungsproduktes bestanden aus fast reinem, schwefelsaurem Kali, die mit Schwefelsäure neutralisierte Mutterlauge gab weitere Krystallisationen desselben Salzes. Dem gesamten Kaliumsulfat wurde durch Weingeist etwas organische Substanz entzogen, welche nach Abdestillieren des Lösungsmittels mit

der letzten Mutterlauge vereinigt und mit dieser zur Trockene eingedampft wurde. Der Gesamtrückstand wurde nun mit Weingeist wiederholt ausgekocht. Der Weingeist abdestilliert ergab einen rotbraunen Rückstand, der hygroskopisch war, daher bei dem wenigen Material Versuche, ihn aus Wasser zur Krystallisation zu bringen, vergeblich gewesen wären. Ich mußte mich darauf beschränken, ihn in Weingeist zu lösen, wieder einzudampfen und den nun von anorganischen Salzen freien Rückstand zur Analyse zu benutzen, die auch zur Befriedigung ausfiel.

Analyse:

Schwefel, 0,155 gaben 0,155 $Ba\,SO_4$ = 10,49%.
berechnet wie oben = 10,12%.

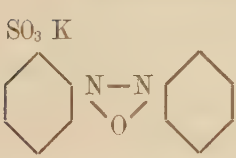
Kalium, 0,200 gaben 0,114 $K_2\,SO_4$ = 12,80%.
berechnet wie oben = 12,34%.

Stickstoff, 0,175 gaben bei 21° und 761,5 mm = 12 ccm

$$= \frac{12 \times (761{,}5 - 18{,}49)}{760 \times (1 + 0{,}00367 \times 21)} = \frac{8916{,}12}{818{,}5} = 10{,}8 \text{ ccm} \times 0{,}001256$$

= 0,01356 in 0,155 Substanz oder 8,7% N.

o.-Azoxybenzolsulfonsaures Kalium.



$C_{12}\,H_9.\,SO_3\,K.\,N_2\,O.\ ?\ H_2\,O.$

Aus weingeistiger Lösung durch Abdampfen erhalten, bildet es ein rotbraunes amorphes Pulver, welches hygroskopisch ist. Die weingeistige Lösung mit Schwefelsäure versetzt scheidet Kaliumsulfat ab, und es wird auch hier die freie Säure in Lösung bleiben, darstellen konnte ich sie nicht, die Lösung wurde durch Kochen mit salzsaurer Zinnchlorürlösung ebenfalls farblos.

Das mit Weingeist extrahierte Kaliumsulfat war noch stark rotgelb gefärbt und gab mit wenig Wasser befeuchtet eine dunkelrot-

gelbe Lösung, die eingedampft und wiederholt mit verdünntem Weingeist behandelt einen ebenfalls nicht krystallisierenden Rückstand gab.

Die Analyse ergab:

0,134 Substanz gaben 0,150 $BaSO_4$ = 15,37% S
0,211 „ „ 0,185 K_2SO_4 = 18,76% K

Zu einer Stickstoffbestimmung reichte das Material nicht, dennoch unterlag es keinem Zweifel, daß ich es mit o.-azobenzol-disulfonsaurem Kalium, welches 15,28% Schwefel und 18,8% Kalium enthält, zu thun hatte.

Daß überhaupt diese Darstellung des Präparates keine vorteilhafte ist leuchtet ein, und es dürfte sich nach Erkenntnis vorliegender Thatsachen empfehlen, das Bariumsalz dieser Säure herzustellen, welches leicht schwefelsäurefrei muß erhalten werden können. Da mir aber nur eine geringe Menge Material zur Verfügung stand, ich auch den Hauptzweck meiner Arbeit erreicht hatte, so mußte ich diesen Versuch unterlassen und rekapituliere die erhaltenen Resultate dahin:

Die drei Amidosulfobenzolsäuren verhalten sich beim Behandeln mit Kaliumpermanganat quantitativ analog; gleiche Differenzen des in Aktivität tretenden Permanganats haben gleiche Differenzen in den Reaktionsprodukten zur Folge, bis diese bei 28 Molekülen Kaliumpermanganat auf 6 Moleküle Amidosäure nicht mehr zunehmen. Es haben sich alsdann 75 pCt. des vorhandenen Schwefels zu Schwefelsäure, 75 pCt. des Kohlenstoffs zu Kohlensäure und Oxalsäure wie auch 75 pCt. des Stickstoffs zu Ammoniak zersetzt, während nur ein Viertel der Amidosäure an Azoverbindungen erhalten wird und zwar hauptsächlich (etwa 22 pCt.) Azobenzoldisulfonsäure, und nur ein geringer Teil geht in Azoxybenzolmonosulfonsäure über (2—2½ pCt.).

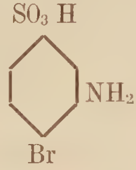
Nach diesen Erfahrungen sind wir aber nicht mehr berechtigt, Schwefelsäure, Kohlensäure und Ammoniak als sekundäre Zersetzungsprodukte zu betrachten. Sie entstehen wie die Azoverbindung direkt aus der Amidosäure. Es unterliegt dies keinem Zweifel mehr, denn würden sie aus der Azosäure entstehen, so läge kein Grund vor, weshalb die letzten 22 pCt. dieser durch Kaliumpermanganat nicht

auch noch verbrannt würden. Wir sind also genötigt, alle Zersetzungsprodukte als primär und gleichwertig anzusehen, wenn es auch nicht gelingt, den ganzen Prozeß in eine chemische Formel zu bringen.

Zur Vervollständigung der Arbeit unternahm ich es noch, einige Bromsubstitutionsprodukte der Amidosulfobenzolsäuren auf ihr Verhalten zum Kaliumpermanganat zu untersuchen, die erhaltenen Resultate waren folgende:

I. Amido-(mono)brombenzol-sulfonsäure.

Dieselbe wurde aus Brombenzol nach der von Spiegelberg (A. 157. 257 ff.) gegebenen Vorschrift dargestellt, hatte also die Struktur:



Auch von dieser Säure würden 6 Moleküle durch 4 Moleküle Kaliumpermanganat vollständig oxydiert werden können, wenn die Zersetzung eine glatte wäre:

$$6\,C_6\,H_3\,Br.\,SO_3\,H.\,NH_2 + 4\,K\,MnO_4 = 3\,C_{12}\,H_6\,Br_2\,(SO_3\,H)_2\,N_2 +$$
$$252 \times 6 = 1512\ (100) \qquad 500 \times 3 = 1500\ (99{,}2)$$
$$+ 6\,H_2O + 4\,MnO_2 + 2\,K_2O.$$

Aber auch hier ist die Zersetzung damit noch nicht beendet, neben Kohlensäure, Schwefelsäure u. s. w. enthält hier das Filtrat viel Bromkalium, und da die Säure bisher der Einwirkung des Permanganats überhaupt noch nicht unterworfen, so schien es mir wünschenswert, die Untersuchungen in demselben Maße auszuführen, wie bei den nicht gebromten Amidosäuren, jedenfalls aber die Mengen des abgeschiedenen Broms und Schwefels quantitativ zu bestimmen.

Die Analysen wurden genau in derselben Weise ausgeführt, wie bei der Sulfanilsäure, 1,512 gr der Monobromsäure, entsprechend 6 Molekülen in Milligrammen, wurden auch hier mit Kalilauge genau neutralisiert, auf 50 ccm verdünnt, dann mit 0,632 (= 4 Mol.) Kaliumpermanganats, ebenfalls zu 50 ccm gelöst, versetzt und in der Hälfte des vom Mangansuperoxydniederschlage erhaltenen Filtrats nach dem Ansäuren mit Salzsäuren durch Chlorbarium die Schwefelsäure gefällt; dann wurde derselbe Versuch mit 8, 12 u. s. w. Molekülen angestellt. Auch hier hörte die Einwirkung erst auf, nachdem genau drei Viertel des vorhandenen Schwefels abgespalten war, es waren hierzu aber nicht 26 sondern 36 Moleküle übermangansaures Kalium erforderlich. (In den Tabellen sind die Resultate wieder auf 1,512 gr Säure berechnet.)

Nr.	1,512 gr $C_6 H_3 Br. SO_3 H. NH_2$				
	Angewendet:		Gefunden:	Berechnet:	
	K Mn O_4.		Ba SO_4 (im Mittel)	S	
	Mol.	Gramm		aus 100 Säure	entsprechend Prozente
1	4	0,632	0,120	1,09	8,6
2	8	1,264	0,238	2,15	17,0
3	12	1,896	0,350	3,18	25,2
4	16	2,528	0,473	4,32	34,3
5	20	3,160	0,590	5,37	42,6
6	24	3,792	0,707	6,45	51,2
7	28	4,424	0,825	7,54	60,0
8	32	5,056	0,940	8,58	68,0
9	36	5,688	1,050	9,50	75,4

Zu den Brombestimmungen wurden die Filtrate von den Mangan niederschlägen in geringem Ueberschuß mit Salpetersäure versetzt, um die Kohlensäure zu entfernen, dann mit Silbernitrat gefällt, da aber bei zunehmendem Kaliumpermanganat auch die Menge der abgespal tenen Schwefelsäure eine größere wird, so wurden die Filtrate ent

sprechend mit Wasser verdünnt, um ein Krystallisieren von Silbersulfat zu vermeiden. Auch vom Brom wurden 75 pCt. abgespalten.

Nr.	1,512 gr $C_6 H_3 Br. SO_3 H. NH_2$ Angewendet: K Mn O_4. Mol.	Gramm	Gefunden: Ag Br. (im Mittel)	Berechnet: Br in 100,0 Säure	entsprechend Prozente
1.	4	0,632	0,105	2,9	9,1
2.	8	1,264	0,206	5,7	17,9
3.	12	1,896	0,310	8,7	27,4
4.	16	2,528	0,415	11,6	36,2
5.	20	3,160	0,517	14,5	45,7
6.	24	3,792	0,615	17,3	54,2
7.	28	4,424	0,715	20,1	63,4
8.	32	5,056	0,810	22,4	70,6
9.	36	5,688	0,860	24,2	76,3

Die Bestimmung der Kohlensäure geschah nur in einem Versuch und zwar wurden $\frac{1,552}{5} = 0,310$ Säure mit $\frac{5,688}{5} = 1,157$ Permanganat im Baur'schen Apparat zersetzt, bei 18° und 765 mm gaben dieselben 125 ccm:

$$\frac{125 \times (765 - 15,35)}{760 \times (1 + 0,00367 \times 18)} = \frac{8370,625}{810,2} = 103 \text{ ccm}$$
$$= 0,203\ CO_2$$
$$= 0,055\ C.$$
$$= 17,8\%\ C.$$

Drei Viertel der vorhandenen 29,3 pCt. Kohlenstoff der Amidobrombenzolsäure würden 21,8 pCt. sein.

Ammoniak wurde quantitativ nicht bestimmt, nehmen wir aber an, daß auch vom Stickstoff drei Viertel in Form von Ammoniak abgespalten werden (siehe unten bei den Bibromsäuren Seite 28) so erhalten wir von 5,05 Stickstoff 3,78, entsprechend 4,58 Ammoniak.

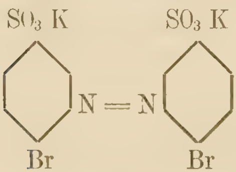
Werden nun aber 1512 Säure durch 36 Moleküle oder 5688 Kaliumpermanganat oxydiert, so gebrauchen 100 Säure davon 376, diese aber enthalten 86,5 Kalium. Zur Neutralisation von 100 Teilen Monobromsäure gebrauchen wir 15,5 Kalium, diese müßten sich in den 99,2 Azobibrombenzol-bisulfonsäure wiederfinden, wenn sich aber auch hiervon nur 22 pCt. bilden — mehr als 25 pCt. können es nicht sein — so gebrauchen diese nur 3,4 Kalium zur Neutralisation, mithin behalten wir 12,1 Kalium übrig, rechnen wir dazu den berechneten 4,58 Ammoniak entsprechende 10,5 Kalium, so haben wir zusammen 109,1 Teile Kalium zur Bildung anorganischer Kalisalze zur Verfügung.

Berechnete 21,8 Kohlenstoff bedürfen zur Bildung von Kaliumbicarbonat 70,8 Kalium, berechnete 9,5 Schwefel zur Bildung von Kaliumsulfat 23 Kalium und 23,5 Brom (= drei Viertel der Gesamtmenge) 11,5 Kalium zur Bildung von Kaliumbromid, zusammen also 105,3 Kalium, darnach würde sich aus demselben Grunde, wie bei den Amidosäuren ausgeführt, ein berechtigter geringer Ueberschuß an Kalium ergeben.

Es wurde nun eine größere Menge der Bromsäure mit überschüssigem Kaliumpermanganat azotiert.

Die aus dem Filtrat zuerst erhaltenen Krystallisationen bildeten schöne rote glänzende Blättchen, sie mußten analog der von Rodatz beim Azotieren der Bibromsäuren erhaltenen Tetrabromverbindungen sein:

p.-Azobibrombenzol-bisulfonsaures Kalium.



$C_6\,H_3\,Br.\,SO_3\,K.\,N =$
$N.\,SO_3\,K.\,Br.\,H_3\,C_6\,.\,2H_2\,O.$

Es bildet schöne, rubinrote, glänzende Tafeln, die 10—12 Teile Wasser zur Lösung erfordern, in Weingeist dagegen unlöslich sind und auf dem Platinblech eine sich stark aufblähende schwer verbrennliche Kohle hinterlassen.

Analyse:

0,345 verloren bei 110° — 0,021 Wasser — 6,08%.
berechnet $2 H_2 O$ = 6,00%.

0,244 gaben 0,159 Ag Br = 27,7% Brom.
berechnet = 27,7%.

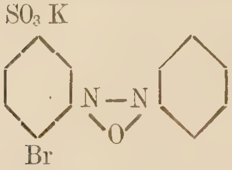
„ gaben 0,247 $Ba SO_4$ = 10,9% Schwefel.
berechnet = 11,1%.

0,312 gaben 0,195 $K_2 SO_4$ = 13,1% Kalium.
berechnet = 13,5%.

Die von diesen Krystallen erhaltene Mutterlauge wurde nun weiter eingedampft, die erhaltenen fast farblosen Krystallisationen reagierten stark auf Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure. Sie wurden mit Weingeist ausgekocht, derselbe hinterließ aber nach dem Verdunsten mit nur wenig organischer Substanz gemengtes Bromkalium, so daß dasselbe nicht weiter verarbeitet wurde. Ebenso hielt es schwer, aus der letzten mit Schwefelsäure neutralisierten, zur Trockene eingedampften Mutterlauge das Bromkalium zu entfernen: während das Kaliumsulfat fast völlig im Rückstand blieb, ging eine erhebliche Menge Bromkalium mit in Lösung und gelang es dieses vollständig zu entfernen erst dadurch, daß das nach dem Abdestillieren des Weingeistes und Eindampfen zur Trockene erhaltene Produkt, mit wenig Schwefelsäure übergossen, nun so lange auf dem Wasserbade erhitzt wurde, bis keine Bromwasserstoffsäure mehr entwich. Nun wurde wieder mit Alkohol aufgenommen, wodurch eine dunkelrote Lösung entstand. Diese hinterließ nach dem Eindampfen einen Rückstand, der nicht krystallisierte, stark schwefelsäurehaltig war und auf dem Platinblech unter Aufblähen verkohlte und völlig verbrannte. Es hatte sich also aus dem organischen Kaliumsalz Kaliumsulfat und die freie organische Säure gebildet, da diese nun, wenigstens bei der geringen Ausbeute, nicht krystallisierte, so wurde der Rückstand nach dem Verdünnen mit Wasser wieder mit Kalilauge neutralisiert, zur Trockene eingedampft und nun mit Alkohol extrahiert. Es blieb die überschüssige Schwefelsäure als schwefelsaures Kalium zurück und aus der Lösung schied sich nach dem Eindampfen das organische

Kaliumsalz ab, welches nochmals durch Lösen in Weingeist von Kaliumsulfat völlig gereinigt wurde. Es erwies sich bei der Analyse als vermutetes

p.-Azoxybrombenzol-sulfonsaures Kalium.



$C_6 H_3 Br. S_6O_3 K. N — O —$
$N H_5 C 2H_2 O.$

Es krystallisiert aus wässeriger Lösung in äußerst kleinen regelmäßigen sechsseitigen Tafeln, die erst in 2—3 Teilen Wasser löslich sind, die konzentrierte Lösung wird durch Weingeist gefällt, der Niederschlag durch mehr Weingeist wieder gelöst; auch der weingeistige Niederschlag erschien unter dem Mikroskop krystallinisch. Die freie Säure ist in jedem Verhältnis in Wasser löslich, bleibt beim Eindampfen der wässerigen oder weingeistigen Lösung als rotbraunes Pulver zurück, welches nur wenig hygroskopisch ist.

Analyse des Kaliumsalzes.

0,456 verloren bei 110° getrocknet 0,039 Wasser = 8,5%.
berechnet $2H_2O$ = 8,3%.

0,255 gaben 0,125 Ag Br = 21,0% Brom.
berechnet 20,3%.

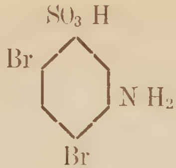
„ gaben 0,147 Ba SO_4 = 8,0% Schwefel.
berechnet 8,1%.

0,200 gaben 0,044 $K_2 SO_4$ = 9,83% Kalium.
berechnet 9,87%.

II. Amido-dibrombenzol-sulfonsäuren.

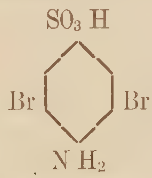
Von den Dibromsubstitutionsprodukten wurden zwei auf ihr Verhalten gegen Kaliumpermanganat geprüft, es schließt sich dieser letzte Teil meiner Arbeit also unmittelbar an die von Nodatz an.

m.-Amido-bibrombenzol-sulfonsäure von der Struktur



habe ich nicht selbst dargestellt, da mir eine reichliche Menge der von Spiegelberg aus Amido brombenzol sulfonsäure mit einem Molekül Brom erhaltenen Säure zur Verfügung stand, und beschränkte ich mich darauf, dieselbe durch Umkrystallisieren nach der von Spiegelberg (A. 197. 266) gegebenen Vorschrift zu reinigen.

Dagegen habe ich aus Sulfanilsäure nach Schmitt mit vier Molekülen Brom (A. 120. 136) p.-Amido-bibrombenzol-sulfonsäure dargestellt, welche nach Lenz (A. 180. 23) diese Struktur hat:



Da die Versuche bei beiden Säuren in genau derselben Weise ausgeführt wurden und auch dieselben Resultate lieferten, so ziehe ich die bei beiden erhaltenen Zahlen der quantitativen Analysen in nachfolgende Tabellen zusammen:

Schwefelbestimmungen:

Nr.	1,986 gr $C_6 H_2 Br_2 . SO_3 H . NH_2$				
	Angewendet:		Gefunden:	Berechnet:	
	K Mn O_4		Ba S O_4	S	
	Mol.	Gramm	(im Mittel)	aus 100,0 Säure	entsprechend Prozente
1	4	0,632	0,120	0,83	8,6
4	16	2,528	0,470	3,25	33,6
5	20	3,160	0,590	4,08	42,2
8	32	5,056	0,942	6,78	70,1
9	36	5,688	0,130	7,20	74,5

Kohlensäurebestimmung:

$\frac{1{,}986}{5} = 0{,}397$ Säure mit $\frac{5{,}688}{5} = 1{,}137\ KMnO_4$ im Baur'schen Apparat zersetzt gaben bei 22° und 765,5 mm = 114 ccm CO_2 oder 14 pCt. Kohlenstoff $\frac{114 \times (765{,}5 - 19{,}65)}{760 \times (1 + 0{,}00367 \times 22)} = \frac{8503{,}69}{821{,}3}$

$$= 103{,}5 \text{ ccm} = 0{,}204\ CO_2 = 0{,}0556\ C$$

in 0,397 Säure, oder in 100 Säure 14 Kohlenstoff berechnet drei Viertel der Gesamtmenge 16,2 pCt.

Brombestimmungen:

Nr.	1,986 gr $C_6H_2Br_2.SO_3H.NH_2$				
	Angewendet:		Gefunden:	Berechnet:	
	$KMnO_4$		Ag Br.	Br	
	Mol.	Gramm	(im Mittel)	aus 100,0 Säure	entsprechend Prozente
1	4	0,632	0,200	4,26	8,8
4	16	2,528	0,805	17,20	35,6
5	20	3,160	1,005	21,50	44,5
8	32	5,056	1,600	34,00	70,4
9	36	5,688	1,690	36,20	74,9

Zur Bestimmung des Ammoniaks wurden 0,963 Säure mit 2,84 in möglichst wenig Wasser gelösten Kaliumpermanganats in einer kleinen Retorte zersetzt, nach beendeter Einwirkung konzentrierte Kalilauge im Ueberschuß hinzugethan und das beim Kochen entweichende Ammoniak aufgefangen. Zur nachherigen Neutralisation waren (21 ccm Halbzehntel-) 10,5 ccm Zehntel-Normal-Natronlauge erforderlich, so daß 9,5 ccm Schwefelsäure durch Ammoniak neutralisiert waren und da 1 ccm = 0,0034 NH_3 sind, so sind 9,5 ccm = 0,323 Ammoniak in 0,963 Substanz enthalten oder 2,7 Stickstoff in 100 Teilen, berechnet 3,15 als drei Viertel von 4,2 pCt. in der Bibromsäure.

Bestätigen muß ich hier die von Rodatz (A. 215. 218) gemachte Beobachtung, daß beim Azotieren dieser Säuren auf dem Wasserbade erwärmt werden muß, da bei gewöhnlicher Temperatur keine Ein-

wirkung stattfindet, doch muß ich diese Thatsache dahin genauer fassen, daß in der Kälte wohl eine Einwirkung eintritt, dieselbe aber keine vollständige ist. Ich habe gefunden, daß bis zu einer Menge von etwa 20 Molekülen Kaliumpermanganat (Versuch 5 der Tabellen) die Abspaltung des Schwefels bei gewöhnlicher Temperatur wie bei gelindem Erwärmen genau dieselbe ist, daß dann aber die Einwirkung in der Kälte aufhört und die Mischungen auch nach 24stündigem Stehen noch violett gefärbt sind, die Reaktion aber sofort weiter geht, wenn auf dem Dampfbade gelinde erwärmt wird.

Schließlich zeigt uns auch hier die Berechnung wieder, daß die

16,2 C = 52,6 K zur Bildung von $KHCO_3$
36,2 Br = 16,4 K „ „ „ KBr
7,2 S = 17,6 K „ „ „ K_2SO_4

gebrauchen, zusammen also 86,6 Kalium zur Bildung anorganischer Salze nötig sind.

Zur Verfügung stehen uns:

1) die zur Zersetzung von 100 Teilen Bibromsäure erforderlichen 286 Teile Kaliumpermanganat liefern 70,6 Teile Kalium;

2) zum Neutralisieren einer gleichen Menge Säure sind 11,7 Kalium erforderlich, 22 pCt. Azotetrabrombisulfonsäure aber gebrauchen zur Neutralisation 2,5 Kalium, mithin Ueberschuß 9,2 Kalium;

3) dazu den 3,15 Teilen Ammoniak gleichwertige 7,2 Teile Kalium, zusammen also 87,0 Kalium oder annähernd wieder die gleiche Menge.

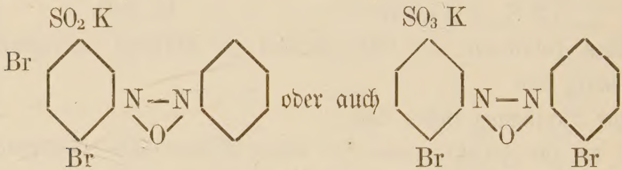
Von den erhaltenen Präparaten übergehe ich die bereits von Robatz dargestellten und beschriebenen Kaliumsalze der p.- und m.-Azotetrabrombenzol-bisulfonsäure, und bemerke nur, daß ich durch die physikalischen Eigenschaften wie durch je eine Schwefelbestimmung ihre Identität nachgewiesen habe.

Die Mutterlauge der m.-Amidobibrombenzol-sulfonsäure wurde nach dem Auskrystallisieren der Azotetrabromverbindung gleich mit Schwefelsäure in geringem Ueberschuß versetzt und zur Trockene eingedampft, der trockene Rückstand wurde im Wasserbade unter beständigem Rühren und wiederholtem Befeuchten mit einigen Tropfen

verdünnter Schwefelsäure so lange erhitzt, bis ein Entweichen von Bromwasserstoffdämpfen nicht mehr wahrgenommen werden konnte, dann der saure Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und mit Kalilauge genau neutralisiert, wieder zur Trockene eingedampft und das Produkt mit Weingeist ausgekocht. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde durch nochmaliges Aufnehmen mit Weingeist gereinigt und in wenig Wasser gelöst. Die Lösung, vorsichtig eingedampft, lieferte kleine, feine Krystallschuppen von blaßgelber Farbe, sie waren vermutetes

m.-Azoxy-dibrombenzol-sulfonsaures Kalium

wahrscheinlich:



Es krystallisierte gut und ist leicht rein zu erhalten, die Krystalle sind äußerst kleine, zu moosartigen Verzweigungen gruppierte Schuppen, sie lösen sich in etwa 2 Teilen Wasser und in 8—10 Teilen Weingeist, die heiße weingeistige Lösung scheidet das Salz in Flocken ab, beim Erhitzen auf Platinblech blähen sie sich stark auf und hinterlassen unter Entwickelung von Brom eine schwer verbrennliche Kohle.

Analyse:

0,267 gaben 0,206 Ag Br = 32,8% Brom.
berechnet = 33,8% „

„ 0,128 $BaSO_4$ = 6,58% Schwefel.
berechnet = 6,73% „

0,309 gaben bei 17° und 762° 5 mm = 15,5 ccm N. oder 5,79% berechnet 5,90%.

$$\frac{15{,}5 \times (762{,}5 - 14{,}4)}{760 \times (1 + 0{,}00367 \times 17)} = \frac{11595{,}5}{807{,}4} = 14{,}3 \text{ ccm N.}$$

× 0,001256 = 0,0179 N. in 0,309 Substanz oder 5,79%, berechnet 5,9%.

0,317 Substanz verloren bei 110° getrocknet = 0,22 Wasser = 6,93%, berechnet $2\,H_2O$ = 7,0%.

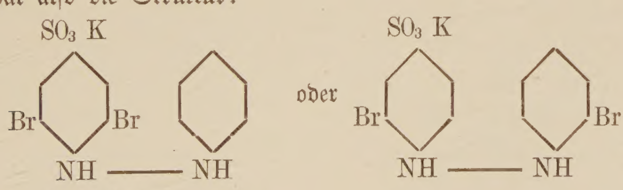
Die ganz auf dieselbe Weise dargestellte Paraverbindung krystallisierte, abweichend von allen bisher aus den Mutterlaugen erhaltenen

Salzen, welche gelb und rot gefärbt waren, in schönen, langen, zu Büscheln vereinigten farblosen Nadeln. Da es besonders schwer hielt, hier das Bromkalium zu entfernen und ein anhaltendes Eindampfen der rot gefärbten Mutterlauge nöthig war, so hat die Bromwasserstoffsäure reduzierend auf die Azoxyverbindung gewirkt, es trat auch die Entfärbung erst spät und allmählich ein. Die Farblosigkeit der Krystalle ist aber nicht der einzige Beweis für die Entstehung einer Hydrazoverbindung, auch durch die Analyse wurde dieser geliefert, wenngleich nur eine Brombestimmung ausgeführt wurde, denn die anderen Bestandtheile bieten, da sie fast zu gleichen Mengen vorhanden, keinen Anhalt auf die Konstitution der Verbindung.

Es berechnen sich für:

	H_2O.	S.	Br.	N.
Hydrazo- dibrombenzol-sulfonsaures K.	3,77	6,98	34,8	6,1
Azoxy- dibrombenzol-sulfonsaures K.	3,70	6,85	33,8	5,9

Im Mittel aus 2 Bestimmungen aber wurden 35 pCt. Brom gefunden. Ferner verloren 1,412 Substanz bei 110° getrocknet 0,056 oder 4 pCt. Wasser, welche nur einem Molekül entsprechen, während alle Azoxyverbindungen, bei denen das Krystallwasser bestimmt werden konnte, davon 2 Moleküle enthalten. Diese letzte Verbindung, die augenscheinlich aus der Azoxyverbindung durch Reduktion entstanden ist, hat also die Struktur:



und die Formel

$$C_6\ H_2\ SO_3\ K\ Br_2\ N\ H—H\ N\ Br_2\ SO_3\ K\ H\ C_6$$

Am Schlusse meiner Arbeit fühle ich mich gedrungen, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Limpricht, sowohl für die Bereitwilligkeit, mit der er mir das erforderliche Material zur Verfügung stellte, als auch für die freundliche Anleitung, durch die er mich bei meiner Arbeit unterstützte, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Greifswald im September 1884.